УДК 622.235:662.2

Р.С.КРЫСИН, В.П.КУПРИН, М.Б.КОЛЕСАЕВ
Национальный горный университет, Киев, Украина

ТЕХНОЛОГИИ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ ЭМУЛЬСИОННЫХ ВВ

Приводится технология изготовления эмульсионного взрывчатого вещества (ЭВВ) украинита ПП-2Б и описание разработанного устройства для ввода в газогенерированную эмульсию твердой фазы (порошки ферросилиция или алюминия). Представлены результаты промышленных испытаний украинита ПП-2Б, которые показали значительное снижение негабарита, уменьшение газовой вредности в пересчете на CO по сравнению с граммонитом 79/21 в 3 раза.

In work the manufacturing techniques emulsion explosive ukrainita PP-2Б and the description of the developed device of input in gas generating emulsion a firm phase (powders ferrosiliziy or aluminium). Results of industrial tests are submitted ukrainita PP-2Б which have shown significant decrease(reduction) oversized piece, reduction of gas harm in recalculation on CO in comparison grammonita 79/21 three times are resulted.

Современные ЭВВ различаются, в основном, составом окислителя и способом сенсибилизации. Наибольшее распространение получили эмульсии на монорастворе окислителя (аммиачная селитра). Характерной особенностью его приготовления является возникновение гидролиза с образованием в растворе азотной кислоты:

$$NH_4NO_3 + H_2O = HNO_3 + NH_4OH.$$

Использование концентрированных растворов на основе одной аммиачной селитры чрезвычайно опасно для изготовления эмульсий, поскольку в систему, которая содержит не менее 5 % мощного окислителя (азотной кислоты) и температуру около 90 °С, вводят горючий компонент в виде нефтепродукта. При этом моноокислитель уже через 2 ч имеет водородный показатель pH = 5,0-5,2.

Анализ показывает, что ряд зарубежных фирм, активно работающих на рынке СНГ, отдают предпочтение моноокислителю, удешевляющему ЭВВ, а сенсибилизируют его водным раствором нитрита натрия. При этом для нормальной газификации эмульсии необходимо довести ее pH до 3,5. С этой целью в раствор окислителя вводят дополнительно азотную, либо концентрированную уксусную или сульфаминовую кислоты.

При этом полагают, что при введении в раствор нитрита натрия кислоты, например уксусной, образуются микропузырьки азота [1]. Однако это не так. На одну молекулу азота приходится две молекулы оксида азота [2]:

$$4NaNO_2 + CH_3COO = $$

$$= 2Na_2CO_3 + H_2O + N_2 + 2NO. \quad (1)$$

На самопроизвольный характер реакции (1) указывает отрицательное значение энергии Гиббса, которая при стандартных условиях составляет $\Delta G^{o}_{298} = -926{,}7$ кДж. При этом из 1 кг $NaNO_2$ образуется 649,2 л NO и лишь 324,6 л N_2.

Для исключения образования токсичных оксидов азота в реакционную смесь добавляют карбамид:

$$(NH_2)_2CO + 2HNO_2 = 2N_2 + CO_2 + 3H_2O. \quad (2)$$

В реакции (2) $\Delta G^{o}_{298} = -829{,}9$ кДж. Однако ввод карбамида окончательно не устраняет образование оксидов азота, поскольку в водных растворах карбамид изомеризируется с образованием ионов аммония [3]:

$$(NH_2)_2CO = NH_4 + CNO. \quad (3)$$

Этот ион реагирует с азотистой кислотой:

$$6NH_4 + 10HNO_2 = 6NO + 5N_2 + 6H + 14H_2O.$$

Энергия Гиббса составляет 1707,8 кДж. При этом на 1 л азота приходится 1,2 л NO.

Таким образом, эмульсии на монооксилителе, сенсибилизированные нитритом натрия, не только имеют повышенную опасность, но и образуют токсичный оксид азота, а сам нитрит натрия относится к токсичным веществам 2-го класса опасности по ГОСТ 12.1.007-76.

Использование бинарного раствора аммиачной и кальциевой селитр полностью исключает гидролиз. Характерным признаком нитрата кальция является его высокая стабильность при повышенных температурах и поглощение тепла при термическом разложении. В интервале температур 525-570 °С происходит плавление кальциевой селитры с разложением по реакции:

$$Ca(NO_3)_2 = Ca(NO_2)_2 + O_2 =$$
$$= CaO + 2NO_2 + 0{,}5O_2. \qquad (4)$$

Таким образом, в отличие от аммиачной селитры нитрат кальция термодинамически устойчив в широком интервале температур. При этом энергия Гиббса реакции (4) $\Delta G^{o}_{298} = 372{,}1$ кДж. Отрицательное значение ее достигается лишь при температурах выше 590 °С.

Кроме того, кальциевая селитра содержит большое количество кислорода и ее кислородный баланс в 2,44 раза выше, чем у аммиачной селитры, что позволяет ввести в состав ЭВВ больше горючего компонента и тем повысить теплоту взрыва. Использование бинарного раствора аммиачной и кальциевой селитр обеспечивает не только стабилизацию системы и повышение безопасности, но и способствует снижению температур кристаллизации солей (43 °С), что позволяет использовать для приготовления эмульсии жидкие нефтепродукты с температурой вспышки не ниже 70 °С.

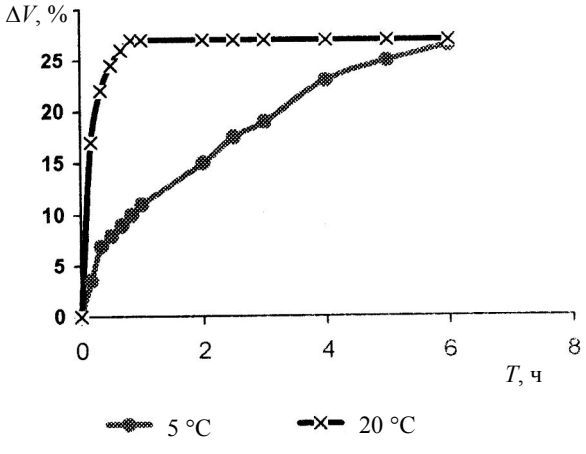


Рис.1. Зависимость изменения объема газогенерированного эмулькома от времени. Начальная температура после смешивания 60 °С

Для газогенерации эмульсии украинита-ПМ-2 (эмулькома) предусмотрено использование неорганических пероксидов:

- натрия пероксокарбонат ($Na_2CO_3 \cdot 1{,}5H_2O$);
- натрия пероксоборат $Na_2[B_2(O_2)_2(OH_4)_4]$;
- перекись водорода (H_2O_2).

Механизм действия пероксидов натрия состоит в их гидролизе при повышенной температуре с образованием H_2O_2. Перекись водорода в чистом виде является термически стойкой (при 20 °С разлагается ~0,5 % в течение года), но при контакте с горячим эмульсомом ($t > 40$ °С) разлагается на воду и кислород:

$$H_2O_2 = H_2O + 0{,}5O_2. \qquad (5)$$

Пероксидные сенсибилизаторы могут быть введены в эмульсию в сухом виде или как водный 5-10 %-ный раствор (добавка газогенерирующая (ГГД-У) ТУУ 24.6-19436711-005-2004). При использовании неорганических пероксидов газогенерация происходит не за счет азота или его оксидов, а кислородом, что создает условия для более полной детонации ВВ.

Присутствие кислорода в виде микропузырьков диаметром около 100 мкм, которые равномерно распределены в объеме ВВ, существенно увеличивает скорость горения взрывчатого вещества и в то же время влияет на плотность ЭВВ.

Механизм действия ГГД-У состоит в следующем (рис.1). В качестве газогенерирующей добавки использован 6-10 %-ный водный раствор H_2O_2. При его контакте с эмульсомом, который имеет температуру более 50 °С и pH = 6,0-7,5, интенсивно выделяется кислород по реакции (5). Характерной особенностью процесса является то, что газовыделение происходит на межфазной поверхности дисперсная фаза (окисли-

тель) – дисперсионная среда (раствор эмульгатора в нефтепродуктах). При этом наличие неполярной углеводородной фазы, которая содержит поверхностно-активное вещество – эмульгатор, обеспечивает не только равномерную, но и достаточно высокую дисперсность пузырьков образовавшегося кислорода.

Предложенный способ газогенерации эмулькома не имеет аналогов в мировой практике и обеспечивает высокую степень сенсибилизации ЭВВ, его стабильность и безопасность не только в процессе изготовления, но и при заряжании скважин, поскольку ГГД-У вводится в эмульсию после насоса.

Для изготовления ЭВВ украинита ПП-2 авторами разработаны и изготовлены НПО «Техноторн» поршневые насосы однотактного и двухтактного действия (рис.2). Их отличительной особенностью являются процессы подачи эмулькома и ГГД одним насосом. При этом ввод ГГД в эмульком производится после выхода его из насоса с последующей дроссельной турбулизацией.

Газогенерация эмулькома производится насосом в соотношении 99:1 с частотой 1-3 Гц и скоростью нагнетания не менее 4-5 м/с. Производительность насосов при номинальном числе оборотов 900 мин$^{-1}$ составляет 200 и 400 кг/мин для однотактного и двухтактного действия соответственно. Поршневые насосы обеспечивают дозирование компонентов с погрешностью 1-2 %, обладают высокой ремонтопригодностью, обеспечивают ресурс наработки не менее 10 тыс.т.

Для снижения стоимости украинита ПП-2 разработана рецептура марки «Б», которая включает до 30 % вакуумированного игданита. Изготовление украинита ПП-2Б и заряжание в скважины производится в СЗМ «Украинит-2», в которой сохранены лопастной смеситель в бункере и бункер-дозатор. Последний имеет вместимость не более 600 кг и предназначен, в основном, для сбора остатков суспензии после окончания заряжания блока. Для образования украинита ПП-2Б в бункер СЗМ «Украинит-2» на перегрузочном пункте карьера при помощи зарядной машины МЗ-8 по лотку вводится 30 % вакуумированного игданита. Затем включается лопастной смеситель и смесь перемешивается в течение 40-45 мин. При вязкости эмулькома 50 с, полученной на вискозиметре ВЗ-246 с диаметром сопла 6 мм при температуре (70±1) °С, плотности 1400 км/м^3 после перемешивания не происходит миграция гранул. Дальнейшая газификация суспензии кислородом в процессе заряжания, осуществляется после выхода ее из насоса, что понижает плотность образованного в скважине украинита ПП-2Б до 1050 кг/м^3.

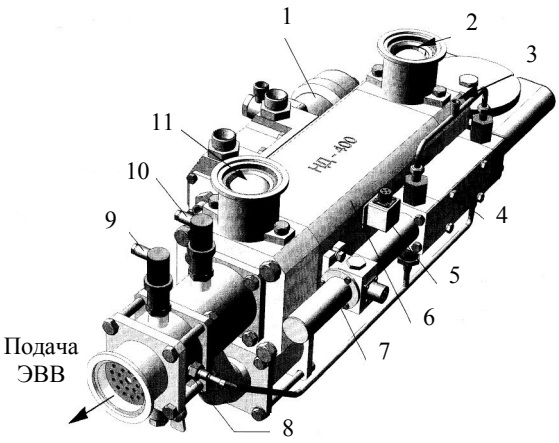


Рис.2. Насос-дозатор поршневой двойного действия
1 – привод; 2 – ввод ЭК; 3 – ввод ГГД; 4 – блок подачи ГГД; 5 – датчик температуры корпуса насоса; 6 – блок подачи эмулькома; 7 – устройство контроля расхода; 8 – смесительная камера; 9 – датчик давления ГГД; 10 – датчик давления эмулькома; 11 – ввод эмулькома

Основной базой СЗМ марки «Украинит» является ходовая часть и бункер СЗМ «Акватол-3» и «Акватол-4», которые после модернизации получили названия соответственно «Украинит-1» и «Украинит-4» (грузоподъемность 25 т), «Украинит-2» и «Украинит-5» (10-13 т) и «Украинит-3» (12 т). К настоящему времени выпущено уже 7 машин, которые проходят стадии предварительных и приемочных испытаний. По сравнению с ЭСЗМ-12 (Белгородский завод «Гормаш») стоимость всех СЗМ «Украинит» соизмерима с двумя ЭСЗМ-12, приобретенных Украиной.

За период испытаний с марта по декабрь 2005 г. проведено 105 массовых взрывов. Из них: в породах крепостью 12 по ска-

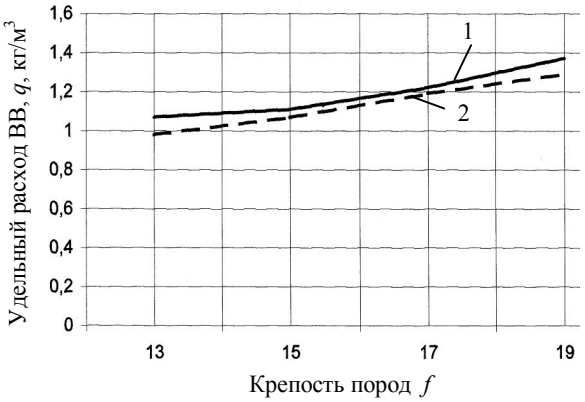


Рис.3. Выход негабарита в зависимости от крепости руды (1) и скалы (2)

ле 6 и по руде 6; в породах крепостью 14 по скале 9, а по руде 34; в породах крепостью 16 по скале 5, по руде 19; в породах крепостью 18 по скале 3, по руде 14; в породах крепостью 20 по скале 1, а по руде 8. Средний объем массового взрыва составил 56,7 т ЭВВ. При этом средний объем отбитой горной массы равен 48428 м^3. Средний удельный расход составил 1,17 кг/м^3.

Представляет интерес оценить величину удельного расхода ВВ в зависимости от крепости скалы и руды. По данным испытаний построена зависимость $q = f(f)$ (рис.3). Установлено, что в среднем удельный расход украинита-ПП 2Б по руде выше на 5 %, чем по скале. Естественно, с ростом крепости удельный расход ВВ возрастает. При этом разница между удельным расходом ВВ для руд крепостью 13 и 15 составляет 3 %; 15 и 17 – 10 %; 17 и 19 – 12 %. В этих же пределах изменения крепости удельный расход ВВ для скалы более стабилен – на 9 %.

При этом выход негабарита лишь в одном массовом взрыве по руде составил 0,1 %. В остальных взрывах выход негабарита от 0,01 до 0,05 % зафиксирован в 9,5 % случаев. От 0,001 до 0,005 % – в 17 % случаев; отсутствие выхода негабарита получено в 38 % случаев. В 34,5 % массовых взрывов выход негабарита не устанавливался.

Превышение подошвы уступа зафиксировано при 1,0 % массовых взрывов. В остальных случаях действие заряда ниже подошвы уступа составило от 75 до 293 см. Причем преобладают показатели от 105-250 см. Ни в одном массовом взрыве не было отказавших зарядов. Инициирование зарядов производилось как ДШ, так и системой Нонель.

Одновременно в процессе испытаний НИИБТГ были выполнены измерения газового состава украинита ПП-2Б в глухой подземной выработке с отбором проб образовавшихся продуктов взрыва. Установлено, что газовая вредность этого ВВ составляет 24,3 л/кг в пересчете на СО, что по сравнению с граммонитом 79/21 в 3 раза ниже.

Таким образом, учитывая, что украинит ПП-2Б дешевле граммонита 79/21, горно-добывающие предприятия Кривого Рога продолжают наращивать объемы применения отечественного эмульсионного взрывчатого вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 2120928 РФ, МКИ С 06В 31/28. Способ приготовления взрывчатого вещества / В.И.Белов. Опубл. 27.10.98. Бюл. № 30.

2. Нитрит аммония // Большая Российская энциклопедия (ХЭ). 1992. Т.3.

3. *Несмеянов А.Н.* Начала органической химии / А.Н.Несмеянов, Н.А.Несмеянов. М.: Химия. 1968.